

ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

Patent Number: JP6011883
Publication date: 1994-01-21
Inventor(s): KOBAYASHI HIROYUKI
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: ☐ JP6011883
Application Number: JP19920191440 19920626
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/087
EC Classification:
Equivalents: JP3210732B2

Abstract

PURPOSE: To provide an electrophotographic toner having high flowability and uniform electrostatic chargeability, giving high image density and not causing fog of filming.

CONSTITUTION: This electrophotographic toner contains toner particles and org. fine particles having a smaller average particle diameter than the toner particles and the org. fine particles are crosslinked org. fine particles obtd. by subjecting monomer components including a crosslinkable monomer component to seed polymn. with uncrosslinked resin particles as seeds.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-11883

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 1 月 21 日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------|--------|
| G 0 3 G | 9/08 | | | |
| | 9/087 | | | |
| | | | G 0 3 G | 9/08 |
| | | | | 3 7 2 |
| | | | | 3 2 5 |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平4-191440 | (71) 出願人 | 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)6月26日 | (72) 発明者 | 小林 廣行 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 勝広 |

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 高い流動性を有し、且つ均一な帯電性を有し、画像濃度が濃く、カブリ及びフィルミングが生じることのない電子写真用トナーを提供すること。

【構成】 トナー粒子及び該トナー粒子より平均粒径の小さい有機微粒子を有する電子写真用トナーにおいて、上記有機微粒子が、非架橋樹脂粒子をシードにして、架橋性モノマー成分を含有するモノマー成分をシード重合した架橋性有機微粒子であることを特徴とする電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子及び該トナー粒子より平均粒径の小さい有機微粒子を有する電子写真用トナーにおいて、上記有機微粒子が、非架橋樹脂粒子をシードにして、架橋性モノマー成分を含有するモノマー成分をシード重合した架橋性有機微粒子であることを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録及び静電印刷の如き画像形成方法における静電荷潜像を可視化する為の電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真装置等における帯電手段としてコロナ放電器がよく知られている。しかしながら、コロナ放電器は光電圧を印加しなければならない、オゾンの発生量が多い等の問題点を有している。そこで、最近ではコロナ放電器を利用しないで接触帯電手段を利用することが検討されている。具体的には帯電部材である導電性ローラに電圧を印加してローラを被帯電体である感光体に接触させて感光体表面を所定の電位に帯電させるものである。この様な接触帯電手段を用いればコロナ放電器を用いた場合と比較して低電圧化が図られ、又、オゾン発生量も減少する。例えば、特公昭50-13661号公報においては、芯金にナイロン又はポリウレタンゴムからなる誘電体を被覆したローラを使うことによって感光紙を荷電する時に低電圧印加を可能にしている。

【0003】 しかしながら、上記従来例において、芯金にナイロンを被覆した場合には、ゴム等の弾性がないので、被帯電体と十分な接触が保つことが出来ず、帯電不良を起こしてしまう。一方、芯金にポリウレタンゴムを被覆すると、ゴム系材料に含浸している軟化剤がしみ出てきて、被帯電体に感光体を使用すると、帯電部材が当接部において感光体停止時に感光体に固着する、或はその領域が画像ボケを生じると云う問題点があった。又、帯電部材のゴム系材料中の軟化剤がしみ出てきて感光体表面に付着すると、感光体が低抵抗化して画像流れが起き、ひどい時には使用不能となったり、感光体表面に残留したトナーが帯電部材の表面に付着し、フィルミング現象が発生することがあった。

【0004】 そして、帯電部材表面に多量のトナーが固着すると、帯電部材表面が絶縁化し帯電部材の帯電能力が失われ、感光体表面の帯電が不均一となり、画像に影響が出てしまう。これは現像剤が帯電部材により強く感光体表面に押し付けられる為、帯電部材や被帯電体表面への残留現像剤の固着、更には傷や削れが起き易くなる為である。上記の接触帯電手段では、帯電部材に直流電圧若しくは直流電圧に交流電圧を重ねたものを印加して用いるが、この際、帯電部材と感光体ドラムの接触部

分周辺では、特に粒子径が小さく重量の軽い残留現像剤の異常な帯電や、飛翔運動の反復が繰り返され、この為、帯電部材や感光体ドラム表面への残留現像剤の静電吸着や埋め込みが行われ易い状況にあり、従来のコロナ放電器による非接触帯電手段を用いる場合と非常に異なる。

【0005】 一方、近年小型で安価なパーソナルユースの複写機やレーザープリンター等が出現し、これらの小型機においてはメンテナンスフリーの立場から、感光体、現像器及びクリーニング装置等を一体化したカートリッジ方式が用いられ、現像剤としても現像器の構造を簡単にすることが出来ることから、磁性一成分トナーや非磁性一成分トナー等を使用することが望まれる。この様なトナーを使用する方法において、良好な画質の可視画像を形成する為には、トナーが高い流動性を有し、且つ均一な帯電性を有することが必要であり、その為に従来より無機微粉末をトナー粉末に添加混合することが行われている。

【0006】 しかしながら、親水性の無機微粉末においては、これが添加された現像剤は空気中の湿気により凝集を生じて流動性が低下したり、甚だしい場合には無機微粉末の吸湿により現像剤の帯電性能を低下させてしまう。そこで無機微粉末のうち疎水化処理したシリカ微粉末を用いることが、特開昭46-5782号公報、特開昭48-47345号及び特開昭48-47346号公報等で提案されている。具体的には、例えば、シリカ微粉末とジメチルジクロルシラン等の有機ケイ素化合物とを反応させ、シリカ微粉末表面のシラノール基を有機基で置換し、疎水化したシリカ微粉末が用いられている。又、現像剤中に樹脂微粒子を添加することについては、特開昭60-186854号公報等に見られている如き、トナー粒子より小さい重合体粒子を添加することが提案されている。又、特開平1-121861号公報には、イオン架橋されたビニル系重合体を結着樹脂として含有するトナー粒子に、有機微粒子を添加することが提案されているが、スチレン系モノマー単位が樹脂微粒子重量の50%以下であると、樹脂微粒子自体が接触帯電部材や接触転写手段に付着し抵抗を高めてしまい、種々の画像欠陥を生じ改良が必要であった。

【0007】 又、低温定着の為に、低分子量分を増量した結着樹脂を含有するトナーを接触帯電装置や接触転写手段を有する画像形成装置に用いた場合には、以下の様な問題点が生じる。

(1) 結着樹脂中の低分子量成分が多いとトナー粒子の粉碎性が良い為、製造時に及び現像器内でのシェア等によってトナー粒子が欠け、超微粒子を生成し易くクリーナーをすり抜け、接触帯電部材や接触転写手段に付着し、低温低湿環境下では帯電不良や転写不良を生じ、高温高湿環境下では感光体表面へのトナー融着を生じ易い。

3

(2) トナー粒子の欠けた超微粒子はトナー粒子と同等の帯電性を有する為、トナー粒子の帯電を阻害し、画像濃度の低下を生じる。

【0008】

【発明が解決しようとする問題点】従って本発明の目的は、上記の従来の問題点を解決し、高い流動性を有し、且つ均一な帯電性を有する電子写真用トナーを提供することにある。更に、本発明の別の目的は、画像濃度が濃く、カブリ及びフィルミングが生じることのない電子写真用トナーを提供することにある。更に本発明の別の目的は、超微粒子が生成しにくく、接触帯電部材を用いて静電荷潜像保持体を帯電する現像方式を用いた場合においても、接触帯電部材に該超微粒子が付着しにくく、従って、低温低湿環境下で帯電不良が生じにくく、高温高湿環境下で静電荷潜像保持体表面にトナー融着の生じにくい電子写真用トナーを提供することにある。更に本発明の別の目的は、超微粒子が生成しにくく、従ってトナー粒子の帯電を阻害せず、安定した画像濃度が得られる電子写真用トナーを提供することにある。

【0009】

【問題点を解決する為手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、トナー粒子及び該トナー粒子より平均粒径の小さい有機微粒子を有する電子写真用トナーにおいて、上記有機微粒子が、非架橋樹脂粒子をシードにして、架橋性モノマー成分を含有するモノマー成分をシード重合した架橋性有機微粒子であることを特徴とする電子写真用トナーである。

【0010】

【作用】電子写真用トナーに添加する有機微粒子として、非架橋樹脂粒子をシードにして、架橋性モノマー成分を含有するモノマー成分をシード重合した架橋性有機微粒子を使用することによって、高い流動性を有し、且つ均一な帯電性を有し、画像濃度が濃く、カブリ及びフィルミングが生じることがなく、超微粒子が生成しにくく、接触帯電部材を用いて静電荷潜像保持体を帯電する現像方式を用いた場合においても、接触帯電部材に該超微粒子が付着しにくく、従ってトナー粒子の帯電を阻害せず、従って、低温低湿環境下で帯電不良が生じにくく、高温高湿環境下で静電荷潜像保持体表面にトナー融着の生じにくく、安定した画像濃度が得られる電子写真用トナーを提供することが出来る。

【0011】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の現像剤に係る樹脂微粒子は架橋性である為、非架橋性微粒子に比較してクリーニングされ易く、接触帯電部材を汚染しにくい。又、表面にトナー粒子の欠けた超微粒子及び無機微粉体を吸着する働きにより、転写手段の汚染防止効果があり、更にクリーニングを容易にすることから、トナー粒子の欠けた超微粒子による接触帯電部材の汚染防止にも

4

効果がある。本発明に係る架橋性有機微粒子のBET比表面積の測定には、例えば、QUANTACHROME社製の比表面積計オートソープ1を使用し、微粒子約0.3gをセル中に精秤し、温度40℃、真空度 $1^{\circ} \times 10^{-3}$ mmHgで1時間以上脱気処理を行い、その後液体窒素により冷却した状態で窒素ガスを吸着させて多点法により求めることが出来る。

【0012】本発明に用いられる架橋性有機微粒子は、粒子の個数平均粒径が0.02~1.0 μ mの範囲のものが好ましく、更に好ましくは、0.03~0.8 μ mの範囲のものが良い。該平均粒径が1.0 μ mより大きなものは比表面積が小さく、トナー粒子の欠けた超微粒子の吸着には適当でなく、一方、該平均粒径が0.02 μ mよりも小さい場合には、トナーの凝集性が強くなり、流動性が悪化して画像濃度ムラを生じ易い。本発明で使用する架橋性有機微粒子は、40℃で乾燥後の体積固有抵抗値が $10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ のものが好ましく、更に好ましくは $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ のものが良い。該数値が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ より低いものを用いると、現像剤の帯電量を低下させ結果として画像濃度が低下し易く、又、該数値が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ よりも高いものを用いると、現像剤の流動性を悪化させ画像濃淡ムラを生じ易い。

【0013】本発明における架橋性有機微粒子の体積固有抵抗値の測定は、例えば、以下の様に行う。図4に示した装置を用いて試料を錠剤に成型する。成型方法は初めに、試料約0.3gを錠剤成型室に入れる。次いで、押棒を錠剤成型室に差し込み、油圧ポンプにより250Kg/cm²で5分間加圧し、直径約13mm、高さ約2~3mmのペレット状の錠剤を成型する。体積固有抵抗値は、該微粒子の吸着水分及び測定環境の影響を受け易いので、この錠剤を40℃の乾燥器で18時間乾燥した後、速やかに温度23.5℃及び湿度65%RHの環境下で抵抗測定器(HEWLETT PAKARD社製 16008A RESISTIVITYCELL或はYOKOGAWA HEWLETT PAKARD社製 4329A HIGH RESISTANCE METER等)を用いて電圧1,000V印加時の抵抗値を測定し下記数式1に基づく計算により体積固有抵抗値 ρ を求める。

【数1】

$$\rho (\Omega \cdot \text{cm}) = R (\Omega) \times \frac{S (\text{cm}^2)}{1 (\text{cm})}$$

S: 試料の断面積

1: 試料の厚み

【0014】又、該架橋性有機微粒子は、トリボ電荷量が正帯電の場合には+200 μ c/g以下、負帯電の場合には-200 μ c/g以上であることが好ましく、+100 μ c/g~-100 μ c/gの中間領域であることが好ましい。+200 μ c/gより高いトリボ電荷量である場合には、現像剤のトリボが不安定になり多量枚

5

数のコピーを行った場合にカブリを生じ易く、 $-200 \mu\text{c/g}$ より小さいトリボ電荷量である場合には、流動性が悪化し、画像上に濃淡ムラを生じる。本発明に用いられる架橋性有機微粒子のトリボ値は次の方法で測定される。即ち、温度 23.5°C 及び湿度 $60\% \text{RH}$ の環境下に一晩放置された樹脂微粒子 0.2g と $200 \sim 300$ メッシュに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉（例えば、パウダーテック社製 TEFV200/300） 20.0g とを前記環境下で精秤し、約 50cc の容積を持つポリエチレン製蓋付き広口

瓶中で十分に（手に持って上下に凡そ 125 回約 50 秒間振とうする）混合する。
【0015】次に図3に示す様に、底にメッシュのスクリーン33のある金属製の測定容器32に混合物約 2.0 を入れ、金属製の蓋34をする。この時の測定容器32全体の重量を秤り W_1 （g）とする。次に、吸引機31（測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口37から吸引し風量調節弁36を調整して真空計35の圧力を 250mmHg とする。この状態で吸引を5分間行い樹脂微粒子を吸引除去する。この時の電位計39の電位を V （ボルト）とする。ここで38はコンデンサーであり容量を C （ μF ）とする。又、吸引後の測定容器の全体の重量を秤り W_2 （g）とする。この樹脂微粒子のトリボ電荷量（ $\mu\text{c/g}$ ）は下式の如く計算される。

【数2】

$$\text{トリボ電荷量} = \frac{CV}{W_1 - W_2}$$

【0016】本発明で使用する架橋性有機微粒子の添加量は、トナー粒子 100 重量部に対し $0.01 \sim 1.0$ 重量部が好ましく、特に $0.02 \sim 0.5$ 重量部が好ましい。添加量が 1.0 重量部を越えると、樹脂微粒子自体が接触帯電部材を汚染し帯電ムラを生じ易く、 0.01 重量部より少ないと添加効果がみられない。又、本発明で使用する板状微粒子の体積固有抵抗値及びトリボ電荷量調整の為に、表面が金属、金属酸化物、顔料、染料、界面活性剤等で処理されていることも本発明の好ましい形態である。

【0017】本発明に係る架橋性有機微粒子は、モノマー組成、該組成比及び重合条件をコントロールすることにより得られる。本発明に係るトナーの結着樹脂及び架橋性有機微粒子に用いられる樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重

6

合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、

【0018】スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テンペル樹脂、フェノール樹脂等が単独又は混合して使用することが出来る。

【0019】又、本発明の架橋性有機微粒子に用いる架橋性モノマー成分としては、ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ヘキサトリエン、 $1,5$ -ヘキサジエン-3-イン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン等、ジアリル化合物、例えば、フタル酸アリル、 $2,6$ -ジアクリルフェノール、ジアリルカルビノール等、その他ジイソシアナート、ビスエポキシ化合物等がある。シード乳化重合する時に添加する架橋性モノマー成分は、シード乳化重合する全モノマー成分の 5 重量%以上が好ましい。本発明で使用する架橋性有機微粒子は、以下の如き方法により製造することができる。先ず、非架橋性モノマー成分により、懸濁重合又は乳化重合を行いシードとなる微少樹脂粒子を得る。この時、該樹脂粒子の数平均分子量は $1,000 \sim 100,000$ が適切である。次に、架橋性モノマー成分を含むモノマー成分により、上述の微少樹脂粒子をシードにして、乳化重合又は懸濁重合を行い、架橋性有機微粒子を得ることが出来る。

【0020】又、本発明に係るトナーに更に添加し得る着色材料としては、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニン、鉄黒等を使用することが出来る。又、本発明の電子写真用トナーとしては磁性現像剤に用いることも可能である。本発明に係る磁性トナーに含有される磁性微粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末若しくはマグネタイト、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、フェライト等の合金や化合物を使用することが出来る。これらの磁性微粒子は、窒素吸着法による BET 比表面積が、好ましくは $1 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $2.5 \sim 12\text{m}^2/\text{g}$ 、更にモース硬度が $5 \sim 7$ の磁性粉が好ましい。この磁性粉の含有量はトナー重量に対して $10 \sim 70$ 重量%が良い。又、本発明のトナーは負荷電性が好ましく、必要に応じて荷電制御剤を含有してもよく、例えば、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアリルサリチル酸又はナフトエ酸の金属錯塩等

の負荷電制御剤が用いられる。

【0021】本発明のトナーには、実施的な悪影響を与えない限りにおいて、更に他の添加剤、例えば、テフロン又はステアリン酸亜鉛の如き滑剤、定着助剤（例えば、低分子量ポリエチレン等）或は導電性付与剤として酸化錫の如き金属酸化物等を加えてもよい。本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎及び分級によって得る方法、或は結着樹脂溶液中に材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法或は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とした後に重合させてトナーを得る重合法トナー製造法等、夫々の方法を任意に応用することが出来る。本発明に係る架橋性有機微粒子の平均粒径、厚み及び形状の測定は、無作為に100個の微粒子を選択し、電子顕微鏡写真（×10,000倍）により、粒径、厚み及び形状を測長することによって行われる。

【0022】以下、本発明のトナーが適用可能な接触帯電工程について具体的に説明する。図1は、本発明に係る1具体例を示した接触帯電装置の概略構成図である。1は静電荷潜像保持体としての被帯電体である感光体ドラムであり、導電性基体としてアルミニウム製のドラム基体1aの外周面に、感光体層である有機光導電体（OPC）1bを形成してなるもので、矢印方向に所定の速度で回転する。本具体例において、感光体ドラム1は外径30mmφである。2は上記感光体ドラム1に所定圧力をもって接触させた帯電部材である帯電ローラーであり、金属芯金2aに導電性ゴム層2bを設け、更にその周面に、離型性被膜である表面層2cを設けてある。導電性ゴム層は、0.5～10mm（好ましくは1～5mm）の厚さを有することが好ましい。本具体例での表面層は離型性被膜であり、該離型性被膜を設けることは、本発明に係る現像剤及び画像形成方法とのマッチング上好ましい。但し、離型性被膜は、抵抗が大きすぎると感光体ドラム1が帯電されず、抵抗が小さすぎると感光体ドラム1に大きな電圧がかかり過ぎ、ドラムの損傷、ピンホールの発生が起こるので、適度な抵抗、即ち、体積抵抗率 $10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ が良く、このときの離型性被膜の厚さは30 μm 以内（好ましくは10～30 μm ）が好ましい。又、被膜の厚さの下限は被膜がハガレ、メクレがなくなればよく、5 μm 位と考えられる。

【0023】本具体例では帯電ローラー2の外径は12mmφであり、厚さ3.5mmを有する導電ゴム層2bは、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（EPDM）、表面層2cには厚み10 μm のナイロン系樹脂を用いた。帯電ローラー2の硬度は54.5°（ASKER-C）とした。Eはこの帯電ローラー2に電圧を印加する電源部で所定の電圧を帯電ローラー2の芯金2a（直径5mm）に供給する。図1においてEは直流電圧

を示しているが、直流電圧に交流電圧を重ねたものが好ましい。この場合の好ましいプロセス条件を下記に示す。

当接圧：5～500g/cm

交流電圧：0.5～5KVpp

交流周波数：50～3,000Hz

直流電圧：-200～-900V

【0024】図2は本発明に係る他の具体例を示す接触帯電部材の概略構成図である。前述の図1の装置と共通部材には同一の符号を付して再度の説明は省略する。本具体例の接触帯電部材2'は、感光体ドラム1に所定圧力をもって順方向に当接させたブレード状のものであり、このブレード2'は電圧が供給される金属支持部材2'aに導電性ゴム2'bが支持され、感光体ドラム1との当接部分には、離型性被膜となる表面層2'cが設けられている。表面層2'cとしては厚み10 μm のナイロンを用いた。この具体例によれば、ブレードと感光体ドラムとの接着といった不具合もなく、前記実施例と同様の作用効果がある。前述した具体例では帯電部材としてローラ状、ブレード状のものを使用したが、これに限るものではなく、他の形状についても本発明を実施することが出来る。

【0025】又、本具体例としては帯電部材が導電ゴム層と離型性被膜から構成されているが、それに限らず、導電ゴム層と離型性被膜表層間に感光体へのリーク防止の為に、高抵抗層、例えば、環境変動の小さいヒドリンゴム層を形成すると良い。又、離型性被膜としてナイロン系樹脂の代わりに、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVC（ポリ塩化ビニリデン）を用いてもよい。感光体としては、アモルファスシリコン、セレン、ZnO等でも使用可能である。特に、感光体にアモルファスシリコンを用いた場合には、他のものを使用した場合に比べて、導電ゴム層の軟化剤が感光体に少しでも付着すると、画像の流れは著しく悪くなるので、導電ゴム層の外側に絶縁層被膜を設けたことによる効果は大となる。本発明は、静電荷潜像保持体（感光ドラム）の表面が有機化合物である画像形成装置に対し特に有効である。即ち、有機化合物が表面層を形成している場合には、トナー中に含まれる結着樹脂との接着性が良く、特に同質の材料を用いた場合、接点においては化学的な結合が生じてしまい、転写性が低下する為である。

【0026】本発明に係る静電荷潜像保持体の表面物質としては、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-塩ビニル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されることなく、他のモノマー或は例示樹脂間での共重合体及びブレンド物等も使用することが出来る。本発明は、静電荷潜像保持体の直径が50mm以下の画像形成装置に対し、

特に有効である。即ち、小径ドラムの場合、同一の線圧にしても曲率が大い為、当接部において圧力の集中が起り易い為である。ベルト感光体でも同一の現象があると考えられ、転写部での曲率半径25mm以下の画像形成装置に対しても有効である。

【0027】本発明の電子写真用トナーは、特に加熱ローラ定着方式に好ましく用いることが出来る。加熱ローラ定着器は、通常、加熱ローラとこれに対接配置された圧着ローラと、加熱源とにより構成される。又、必要に応じてクリーニングローラが加熱ローラに対接配置される。トナーの定着においては、加熱源により加熱ローラの温度を一定範囲の温度に維持しながら、加熱ローラと圧着ローラとの間をトナーが転写された転写材を通過させることにより、トナーを直接加熱ローラに接触させて当該トナーを転写材に熱定着する。加熱ローラの材質は、フッ素系物質若しくはシリコン系物質であることが好ましく、本発明のトナーとの相乗効果により加熱ローラの耐久性を格段に向上させることが出来る。

【0028】更に、図5に示す具体例を参照しながら、本発明のトナーが適用可能な電子写真装置の1例を説明する。電圧印加手段515を有する前述の接触帯電器502で静電荷潜像保持体としての感光体501の表面を負極性に帯電し、潜像形成手段として、レーザ光による露光505によりイメージスキニングによりデジタル潜像を形成し、磁性ブレード511及び磁石を内包している現像スリーブ504を具備する現像器509中の負帯電性一成分系磁性トナー510で該潜像を反転現像する。現像部において感光ドラム501の導電性基体と現像スリーブ504との間で、バイアス印加手段512により交互バイアス、パルスバイアス及び／又は直流バイアスが印加されている。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写手段503により転写紙Pの背面（感光ドラム側と反対面）から帯電をすることにより、感光ドラム表面上の現像画像（トナー像）が転写材としての転写紙P上へ静電転写される。感光ドラム501から分離された転写紙Pは、加熱加圧ローラ定着器507により転写紙P上の転写画像を定着する為に定着処理される。

【0029】転写工程後の感光ドラムに残留する一成分系トナーは、クリーニングブレード（或はクリーニングローラ）を有するクリーニング器508で除去される。クリーニング後の感光ドラム501は、イレース露光506により除電され、再度、帯電器502による帯電工程から始まる工程が繰り返される。静電荷潜像保持体（感光ドラム）は前述の通り、感光層及び導電性基体を有し、矢印方向に動く。トナー担持体である非磁性円筒の現像スリーブ504は、現像部において静電像保持体表面と同方向に進む様に回転する。非磁性円筒スリーブ504の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石（マグネットロール）が回転しない様に配されている。

現像器509内の一成分系絶縁性磁性トナー510は非

磁性円筒面上に塗布され、スリーブ504の表面をトナーとの摩擦によって、トナーは、例えば、マイナスのトリボ電荷が与えられる。更に、鉄製の磁性ドクターブレード511を円筒表面に近接して（間隔50μm～500μm）、多極永久磁石の一つの磁極位置に対応して配置することにより、トナー層の厚さを薄く（30μm～300μm）且つ均一に規制して、現像部における静電荷潜像保持体501とトナー担持体504の間隙よりも薄いトナー層を非接触となる様に形成する。

【0030】このトナー担持体504の回転速度を調整することにより、スリーブ表面速度が静電像保持体の速度と実質的に等速若しくはそれに近い速度となる様にする。磁性ドクターブレード511として鉄の代わりに永久磁石を用いて対向磁極を形成してもよい。現像部においてトナー担持体504と静電荷潜像保持体501の表面との間で、交流バイアス又はパルスバイアスをバイアス手段512により印加してもよい。この交流バイアスはfが200～4,000Hz、Vppが500～3,000Vであればよい。現像部分におけるトナー粒子の転移に際し、静電荷潜像保持体の表面の静電的力及び交流バイアス又はパルスバイアスの作用によってトナー粒子は静電像側に転移する。磁性ドクターブレード511の代わりに、シリコンゴムの如き弾性材料で形成された弾性ブレードを用いて押圧によってトナー層の層厚を規制し、トナー担持体上にトナーを塗布してもよい。又、クリーニング工程は、帯電工程、現像工程或は転写工程の中で同時に行ってもよい。

【0031】電子写真装置として、上述の静電荷潜像保持体や現像手段、クリーニング手段等の構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して、着脱自在に構成してもよい。例えば、帯電手段及び現像手段及びクリーニング手段の少なくとも一つのつを静電荷潜像保持体と共に一体に支持してユニットを形成し、装置本体の着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレール等の案内手段を用いて着脱自在の構成にしてもよい。この時、上記の装置ユニットの方に帯電手段及び／又は現像手段を伴って構成してもよい。本発明の電子写真装置を、ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、潜像形成手段としての光像露光505は受信データをプリントする為の露光になる。図6はこの場合の1具体例をブロック図で示したものである。

【0032】コントローラ611が画像読取部610とプリンター619を制御する。コントローラ611の全体はCPU617により制御されている。画像読取部からの読取データは、送信回路613を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路612を通してプリンター619に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ618はプリンター619を制御している。614は電話

である。回線615から受信された画像（回線を介して接続されたりリモート端末からの画像情報）は、受信回路612で復調された後、CPU617は画像情報の複号処理を行い、順次画像メモリ616に格納される。そして、少なくとも1頁の画像がメモリ616に格納されると、その頁の画像記録を行う。CPU617は、メモリ616より1頁の画像情報を読み出しプリンタコントローラ618に複号化された1頁の画像情報を送出する。プリンタコントローラ618は、CPU618からの1頁の画像情報を受け取ると、その頁の画像情報記録を行なうべく、プリンタ619を制御する。CPU617は、プリンタ619による記録中に、次の頁の受信を行っている。

【0033】

【実施例】以上、本発明の基本的な構成を特色について述べたが、以下参考例及び実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中の部、%及び数は、特に断りのない限り重量基準である。

参考例1

（架橋性有機微粒子の製造例1）スチレン89部、メタクリル酸メチル5部、メタクリル酸2部、アクリル酸ブチル4部及びブデシルメルカプタン15部を、ラウリル硫酸ナトリウム0.5部と過硫酸カリウム1.0部を溶解した水溶液に加え、強烈な攪拌をしながら80℃で5*

（分級粉の製造例1）

ポリエステル樹脂（Tg=59℃）

磁性微粉体

負荷電性制御剤：3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸

上記混合物を、140℃に加熱された2軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉砕粉を風力分級して、重量平均粒径（ D_4 ）8.2μm（個数平均粒径6.5μm）の磁性粒子分級粉（1）（Tg=62℃）を得た。

【0035】（製造例2～4）ポリエステル樹脂の代わ※

| 結着樹脂 | 組 成 | Tg |
|-------|--------------|-----|
| 結着樹脂Ⅱ | St/BA/BMA/MB | 59℃ |
| 結着樹脂Ⅲ | St/2EHA/MB | 60℃ |
| 結着樹脂Ⅳ | St/BA | 61℃ |

St；スチレン

BA；ブチルアクリレート

BMA；ブチルメタアクリレート

2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート

MB；マレイン酸モノブチルエステル

【0036】実施例1～4及び比較例1～3

*時間重合反応を行い非架橋樹脂粒子を得た。該樹脂粒子は、平均粒径が0.13μm、GPCによる数平均分子量が3,600、重量平均分子量が12,000であった。次にこの非架橋樹脂粒子をシードとして15部、更にラウリル硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウムを水500部に溶解分散せしめ、これにモノマー成分として、ジビニルベンゼン8部、スチレン82部及びマレイン酸10部を5時間かけて滴下して、架橋重合反応を行い、架橋性有機微粒子（1）を得た。該架橋微粒子（1）の平均粒径は、0.28μmであり、形状としてはほぼ球状であった。

（架橋性有機微粒子の製造例2）非架橋性樹脂粒子として、ポリオキシプロピレン（2,2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン560部、フマル酸400部及びヒドロキノン0.1部を窒素気流中で220℃で縮合重合反応せしめたポリエステル樹脂を用いた。該ポリエステル樹脂10部を、メチルエチルケトン100部に溶解させ、その後、65℃に設定したスプレードライヤーから、該溶液を噴霧乾燥して平均粒径0.72μmのポリエステル樹脂粒子を得た。以下、他は製造例1と全く同様にして、ポリエステル樹脂粒子をシードとして、平均粒径0.82μmの架橋性有機微粒子（2）を得た。

【0034】参考例2

100部

80部

2部

※りに、結着樹脂Ⅱ～Ⅳを用いる以外は製造例1と同様に行い、製造例1と同様の平均粒径を有する分級粉を得た。但し、結着樹脂Ⅲ及びⅣの場合には、磁性微粉体の代わりにシアン顔料（C.I.pig Blue15）を5部添加した。表1に結着樹脂Ⅱ～Ⅳの組成及びTgを示す。

【表1】 結着樹脂の組成

下記表2に示す架橋性有機微粒子及び疎水性シリカ微粉末を上記分級粉に加えてヘンシエルミキサーで混合し、本発明の電子写真用トナーを得た。次に、これらの調製された個々のトナーを接触帯電装置及びポリウレタン製クリーニングブレードを有する図5に示す電子写真装置（キヤノン製 LBP-8II改造機）を用い、直流電圧

と交流電圧を接触帯電装置に印加し、16枚(A4)／分のプリント速度で連続して反転現像方式でトナー画像を形成する実写テスト(1万枚)を、低温低湿環境化(15℃及び10%RH)で行い、プリントアウト画像を評価した。同時に帯電部材(ローラー型)表面の様子を観察した。このとき、磁性トナーを用いる場合は、現像器509のドクタブレード511は磁性ブレードを用い、非磁性トナーの場合はウレタンブレードをスリーブ504に当接した。

【0037】又、同様に高温高湿環境下(32.5℃及び85%RH)でも行い、プリントアウト画像を評価し、感光体表面の様子を観察を行った。感光体は、アルミニウム製ドラム基体の外周面に有機化合物で感光体層を形成した表面の摩耗特性がテーパー摩耗試験機による削れ量 $2.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ のものを用いた。前述の如く、帯電ローラ2は、直径12mmを有し、芯金は直径5mmを有し、導電性ゴム層2bは約3.5mmの厚さを有し、メトキシメチル化ナイロンで形成された離型性被膜は厚さ20 μm を有し、総圧1.2Kg(線圧55g/cm)でOPC感光体に圧接した。画像形成装置に

おいて、スリーブ上の磁性トナー層厚を130 μm 、ス*

*リープとOPC感光体との最近接間隙を300 μm とし、直流バイアス(-500V)及び交流バイアス(1,800Hz及び1,600Vpp)を現像スリーブに印加しながら画成試験を行った。

【0038】表2にトナー処方(結着樹脂、添加剤種、量等)を、表3にトナーの評価結果を示した。帯電装置は全て図1のローラー型を用いた。帯電部材の汚染による帯電ムラは約100 μm 間隔の線巾約100 μm の横線画像で評価した(低温低湿環境下)。又、感光体表面へのトナー融着については、ベタ黒画像における白ボチの数で評価した(高温高湿環境下の方が発生し易いので、高温高湿環境下に評価した)。以下に評価基準を示す。

感光体表面へのトナー融着

○…全く融着しない。

○～△…A4ベタ黒中に1～3点の融着。

△…A4ベタ黒中に3～10点の融着。

×…A4ベタ黒中に10点以上の融着。

【0039】

【表2】 架橋性有機微粒子処方

| 処方 例示 | トナー種別 | 結着樹脂 | 添加剤種 | 添加剤量* |
|----------|-----------|----------|---|-------|
| 実施例1 | 磁性黒トナー | ポリエステル樹脂 | 架橋性有機微粒子(1) | 1.0部 |
| 実施例2 | 磁性黒トナー | 共重合体II | 架橋性有機微粒子(2) | 0.7部 |
| 比較例1 | 磁性黒トナー | ポリエステル樹脂 | 平均粒径0.2 μm の真球状有機微粒子 | 0.5部 |
| 比較例2 | 磁性黒トナー | ポリエステル樹脂 | 平均粒径0.3 μm ジメチルシリコンオイル処理したシリカ微粒子 | 0.7部 |
| 実施例3 | 非磁性シアントナー | 共重合体III | 架橋性有機微粒子(1) | 0.4部 |
| 実施例4 | 非磁性シアントナー | 共重合体IV | 架橋性有機微粒子(2) | 0.6部 |
| 比較例3 | 非磁性シアントナー | 共重合体III | 平均粒径0.3 μm の未処理のシリカ微粒子 | 0.6部 |

*：分級粉100重量部に対する添加量である。

【表3】 評価結果⁽¹⁾

【0040】

| 例示 | 画 像 濃 度 | | 低温低湿下の帯電ムラ | 高温高湿下のトナー融着 |
|---------------------|---------|------|------------|-------------|
| | 低温低湿 | 高温高湿 | | |
| 実施例1 | 1.25 | 1.20 | ○ | ○～△ |
| 実施例2 | 1.31 | 1.28 | ○～△ | ○～△ |
| 比較例1 | 1.18 | 1.10 | △ | △～× |
| 比較例2 | 1.30 | 1.20 | × | × |
| 実施例3 | 1.48 | 1.53 | ○ | ○ |
| 実施例4 | 1.35 | 1.41 | ○ | ○～△ |
| 比較例3 ⁽²⁾ | 1.10 | 1.40 | × | × |

(1) 1万枚実写テスト後の評価結果である。

(2) 高温高湿下のトナーによる機内飛散がひどく、実用上不可であった。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、トナー中に特定の架橋性有機微粒子を含有することにより、以下の効果を有する。

(1) 高い流動性を有し且つ均一な帯電性を有する電子写真用トナーを提供することが出来る。

(2) 画像濃度が濃く、カブリ及びフィルミングの生じることのない電子写真用トナーを提供することが出来る。

(3) 超微粒子が生成しにくい為、接触帯電部材を用いて静電荷潜像保持体を帯電する現像方式を用いた場合においても、接触帯電部材に該超微粒子が付着しにくく、従って低温低湿環境下で帯電不良が生じにくく、高温高湿環境下で静電荷潜像保持体表面にトナー融着の生じにくい電子写真用トナーを提供することが出来る。

(4) 超微粒子が生成しにくく、従ってトナー粒子の帯電を阻害せず、安定した画像濃度の得られる電子写真用トナーを提供することが出来る。

20 【0042】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る帯電部材の1具体例を示す概略説明図である。

【図2】本発明に係る帯電部材の他の具体例を示す概略説明図である。

【図3】トリボ電荷量の測定装置を示した説明図である。

【図4】体積固有抵抗値の測定装置の説明図である。

30 【図5】本発明の電子写真装置の1具体例を示す概略説明図である。

【図6】本発明のファクシミリ装置の1具体例を示すブロック図である。

【符号の説明】

501…静電荷潜像保持体

502…帯電部材

503…転写手段

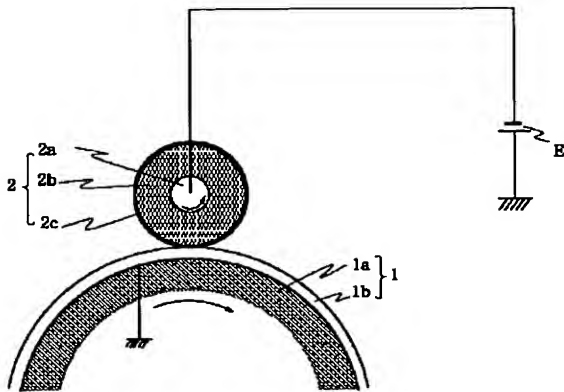
505…潜像形成手段

509…現像手段

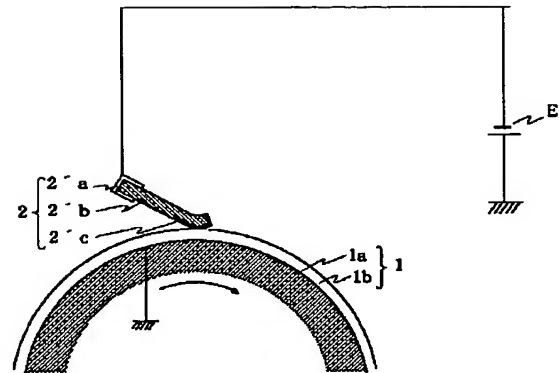
P…転写材

40

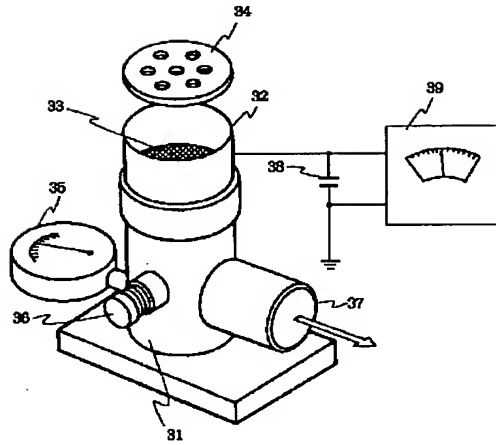
【図1】



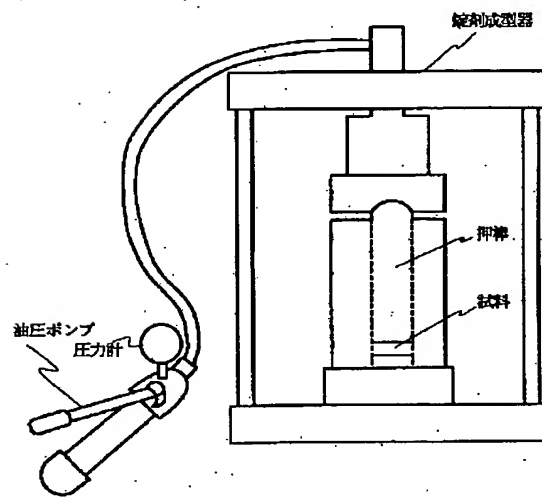
【図2】



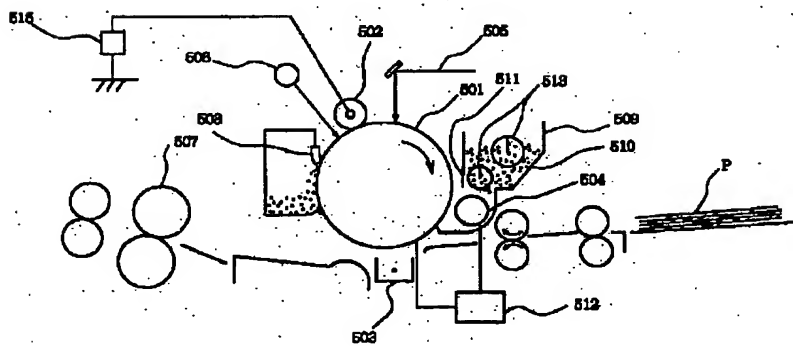
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

